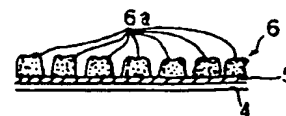


(54) ELECTRODE PLATE FOR THIN TYPE LEAD-ACID BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

- (11) 4-237954 (A) (43) 26.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-5849 (22) 22.1.1991
 (71) SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD (72) KOICHI NOBEYAMA(1)
 (51) Int. Cl.⁶ H01M4/64, H01M4/14

PURPOSE: To reduce the difference in thickness between the center section and end section of an active material layer, improve the adhesion to an electrolyte holder, and prevent the reduction of the battery capacity by providing the active material layer on a current collecting plate at the divided state into small areas.

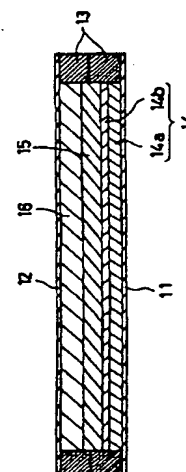
CONSTITUTION: A pattern forming an active material layer 6 on a screen plate is divided into multiple parallel small areas. The screen plate is covered on a current collecting plate 5 on an outer pack film 4 to match the pattern, and a pasty active material is coated in the pattern as a layer 6 by the screen printing method. The layer 6 is divided into active material layer sections 6a with multiple parallel small areas by screen printing. When the active material layer 6 on the current collecting plate 5 is divided into small areas, the difference in thickness between the center section and the end section is reduced, the adhesion to an electrolyte holder is improved, and the capacity reduction can be prevented.

**(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY**

- (11) 4-237955 (A) (43) 26.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-6077 (22) 23.1.1991
 (71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) SANEHIRO FURUKAWA(3)
 (51) Int. Cl.⁶ H01M4/66, H01M4/02, H01M10/40

PURPOSE: To improve the cycle characteristic and load characteristic by reducing the IR drop in electrodes and the IR drop between the electrodes while preventing a current collector from being eluted or alloyed.

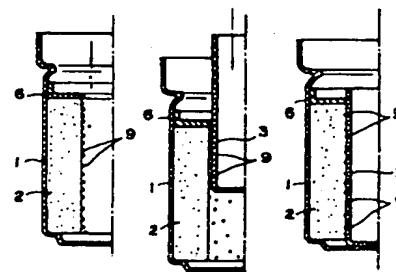
CONSTITUTION: The surface of a negative electrode current collector and/or at least the inner face of a negative electrode outer body 11 is formed with a material mainly made of copper not alloyed with lithium and having high conductivity. A positive electrode current collector and/or a positive electrode outer body 12 is formed with high-conductivity aluminum made of an aluminum oxide film on the surface which is dense and chemically stable and has excellent mechanical strength.

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

- (11) 4-237956 (A) (43) 26.8.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-20346 (22) 22.1.1991
 (71) FUJI ELELCTROCHEM CO LTD (72) MASATAKE NISHIO(3)
 (51) Int. Cl.⁶ H01M6/16

PURPOSE: To obtain the same effect as that of the preliminary discharge process with a simple structure.

CONSTITUTION: Lithium and aluminum alloy powder 9 for voltage control is added on the inner periphery of a positive electrode active material 2, a separator 3 is inserted while alloy powder 9 is stuck on the inner face of the positive electrode active material 2, and the added alloy powder 9 is fixed on the inner face of the positive electrode active material 2. When an electrolyte is injected, the alloy powder 9 is directly discharge-reacted with the activated portion of the positive electrode active material 2.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-237955

(43) 公開日 平成4年(1992)8月26日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	A	7803-4K	
	4/02	B	8939-4K	
	10/40	Z	8939-4K	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-6077

(22) 出願日 平成3年(1991)1月23日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72) 発明者 古 川 修 弘

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤 本 正 久

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 好 永 宜 之

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【目的】 集電体が溶出したり合金化したりするのを防止しつつ、電極内でのIRドロップと電極間でのIRドロップとを低下させることにより、サイクル特性や負荷特性を向上させる。

【構成】 負極集電体の表面及び／又は負極外装体の少なくとも内面を、導電性が高く且つリチウムと合金化しない銅を主体とする物質で構成する。また、正極集電体及び／又は正極外装体を、緻密且つ機械的強度の面で優れると共に化学的に安定な酸化アルミニウム皮膜が表面に形成された高導電性のアルミニウムから構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極集電体に正極活物質が付着された正極と、負極集電体に負極活物質が付着された負極と、これら正負極間に配置されると共に電解液が含浸されたセパレータとが、正極外装体と負極外装体とを有する電池外装体内に配置された非水系二次電池において、前記負極集電体の表面及び／又は負極外装体の少なくとも内面が、銅を主体とする物質で構成されていることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 正極集電体に正極活物質が付着された正極と、負極集電体に負極活物質が付着された負極と、これら正負極間に配置されると共に電解液が含浸されたセパレータとが、正極外装体と負極外装体とを有する電池外装体内に配置された非水系二次電池において、前記正極集電体及び／又は正極外装体が、表面に酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウムから成ることを特徴とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムを負極活物質とする非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 この種の電池は、高電圧、高エネルギー密度を有するので、近年、活発に研究されており、その一貫として、正負極材料として種々の物質が提案されている。例えば、正極材料としては、 MnO_2 等の酸化物、 TiS_2 等の硫化物、或いは ClO_4^- や BF_4^- などのアニオンをドーピングした導電性ポリマーが提案されている。一方、負極材料としては、リチウム、リチウム-アルミニウム合金、カーボン、或いは Li や Na などのカチオンをドーピングした導電性ポリマーが提案されている。

【0003】 ところで、上記正負極材料のうち導電性ポリマーを除く材料を用いた電極（電解液が電池容量に影響しない電池）の製造方法としては、各物質に結着剤を添加してペーストを作成し、このペーストを固めるような方法が考えられるが、これでは電極の強度が弱くなるという課題を有している。そこで、ステンレスから成るパンチングメタル（集電体）に、ペーストを塗布するような構造が一般的に取られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の如く集電体としてステンレスを用いる場合には、ステンレスは抵抗が高いということに起因して、集電体を余り薄くすると、集電体に接続された取出端子とこの取出端子から離れた部位に位置する集電体との間のIRドロップ（以下、電極内IRドロップと称する）が大きくなる（特に、カーボンを用いた場合には顕著となる）。したがって、大電流で放電することができない。加えて、集電体をパンチングメタルから構成すると、強度的な面が

ら、集電体を薄くすることができない。

【0005】 このため、ステンレスの厚みのある程度大きくせざるを得ないが、そうすると電極厚みが大きくなり、電極間距離が大きくなる。この場合、セパレータの厚みが大きく、且つリチウム電池は電解液の導電性が低いということに起因して、大電流で放電すると電極間でのIRドロップ（以下、電極間IRドロップと称する）が大きくなる。また、ステンレスの厚みを大きくすると、円筒型電池においては両電極の長さが小さくなるので、電極間の対向面積が小さくなり、単位面積当たりの電流値が大きくなる。加えて、ステンレスは鉄、クロム等比べて溶出し難いが、4V以上の高電圧を印加すると溶出する。このため、正極側の集電体が溶出することがある。これらのことから、負荷特性やサイクル特性が低下するという課題を有していた。

【0006】 本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、集電体が溶出するのを防止しつつ、電池内IRドロップ（電極内IRドロップ及び電極間IRドロップ）を低下させることにより、サイクル特性や負荷特性を向上させることができる非水系二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するために、正極集電体に正極活物質が付着された正極と、負極集電体に負極活物質が付着された負極と、これら正負極間に配置されると共に電解液が含浸されたセパレータとが、正極外装体と負極外装体とを有する電池外装体内に配置された非水系二次電池において、前記負極集電体の表面及び／又は負極外装体の少なくとも内面が、銅を主体とする物質で構成されていることを特徴とする。

【0008】 また、本発明は、正極集電体に正極活物質が付着された正極と、負極集電体に負極活物質が付着された負極と、これら正負極間に配置されると共に電解液が含浸されたセパレータとが、正極外装体と負極外装体とを有する電池外装体内に配置された非水系二次電池において、前記正極集電体及び／又は正極外装体が、表面に酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウムから成ることを特徴とする。

【0009】

【作用】 上記構成の如く、負極集電体の表面が銅を主体とする物質で構成されていれば、銅は導電性が高いということに起因して、負極における電極内IRドロップを低下しつつ集電体を薄く構成することが可能となる。このように集電体を薄くすれば、強度的な面を考慮して活物質の厚みも小さく構成する必要があるため、セパレータの厚みも小さくなる。したがって、正負極間距離を短く構成することができるので、電極間IRドロップが低減する。

【0010】 加えて、電極自体が薄くなれば、円筒型電

3

池においては両電極の長さが大きくなる。これにより、電極間の対向面積を増大させることができるので、単位面積当たりの電流値が小さくなる。また、電極活物質層が薄くなり、活物質の利用率が向上するので、電池容量を大きく構成することも可能となる。

【0011】更に、負極集電体の表面及び/又は負極外装体の少なくとも内面が、銅を主体とする物質で構成されていれば、銅はリチウムと合金化しないということから、サイクル経過後も上記効果を維持できる。一方、正極集電体が、表面に酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウムから構成されていれば、アルミニウムは導電性が高いということに起因して、上記と同様、電極間IRドロップを小さくすることが可能となると共に、電池容量も大きくなる。

【0012】加えて、アルミニウム表面に形成された酸化アルミニウム皮膜は、緻密且つ機械的強度の面で優れており、且つ安定であり電解液と反応するようなことがない。したがって、高電圧を印加した場合であってもアルミニウムが溶出するのを防止することができるので、サイクル経過後も上記効果を維持できる。

【0013】

【実施例】（第1実施例）本発明の第1実施例を、図1～図3に基づいて、以下に説明する。

【実施例】図1は本発明の第1実施例に係る円筒型非水系二次電池の断面図であり、 $LiCoO_2$ を主体とする正極1と、コークスを主体とするコークス部2a及びリチウム箔から成るリチウム部2bより構成される負極2と、この負極2と上記正極1の間に介挿されたポリプロピレン製のセパレータ3とから成る電極群4は渦巻状に巻回されている。この電極群4は負極缶6内に配置されており、この負極缶6と上記負極2とは負極用リード5により接続されている。上記負極缶6の上部開口にはパッキング7を介して正極キャップ8が装着されており、この正極キャップ8の内部にはコイルスプリング9が設けられている。このコイルスプリング9は電池内部の内圧が異常上昇したときに矢印A方向に押圧されて内部のガスが大気中に放出されるように構成されている。また、上記正極キャップ8と前記正極1とは正極用リード10にて接続されている。

【0014】ここで、上記構造の円筒型非水系二次電池を、以下のようにして作製した。まず、炭酸コバルトと炭酸リチウムとを、CoとLiとの比率が1:1となるような割合で混合した後、空気中において900℃で20時間熱処理する。これにより、 $LiCoO_2$ 粉末（正極活物質粉末）を作製する。次に、この $LiCoO_2$ 粉末を400メッシュ以下に粉砕した後、 $LiCoO_2$ 粉末をPFV（ポリフッ化ビニリデン）を溶解したNメチルピロリドン溶液に混合し、この混合溶液を正極集電体に塗布することにより正極1を作製した。上記正極集電体は、表面が酸化アルミニウムにより覆われたアルミニ

4

ウム箔から構成されている。

【0015】一方、これと並行して、石油コークス（興亜石油製）を粉砕して400メッシュ以下の石油コークスを作製した後、この石油コークスとPFVを溶解したNメチルピロリドン溶液とを混合して混合溶液を作成する。次に、この混合溶液を厚み10 μ mの銅箔から成る負極集電体に塗布した後、これとリチウム箔11とを接触させて負極2を作成した。尚、負極上のリチウムは、電解液の注液後に石油コークス中にインターカレートする。

【0016】次いで、上記正極1と負極2との間にセパレータ3を配置し、更にこれらを渦巻状に巻回して電極群4を作製する。この後、上記電極群4を負極缶6内に挿入した後、1モル/リットルの $LiClO_4$ を溶解させたポリブレンカーボネートを上記負極缶6内に注液し、更に負極缶6を正極キャップ8で密閉することにより円筒型非水系二次電池を作製した。

【0017】このようにして作製した電池を、以下（A）電池と称する。

20 【比較例】正極集電体と負極集電体とにステンレスを用いる他は、上記実施例と同様の構造である。このようにして作製した電池を、以下（X）電池と称する。

【実験1】上記本発明の（A）電池と比較例の（X）電池とのサイクル特性を調べたので、その結果を図2に示す。尚、充放電電流は200mAとした。

30 【0018】図2から明らかなように、本発明の（A）電池は比較例の（X）電池に比べて、サイクル特性が飛躍的に向上していることが認められる。比較例の（X）電池では、正極集電体がステンレスから構成されているので、高電圧により正極集電体が溶解して、サイクル進行にしたがって集電ができなくなる。これに対して、本発明の（A）電池では、正極集電体が、表面が酸化アルミニウムにより覆われたアルミニウムから構成されている。このように、表面が緻密且つ機械的強度の面で優れて且つ安定な酸化アルミニウムにより覆われていれば、高電圧が加わっても正極集電体が溶解することがない。このため、サイクル進行にしたがって集電ができなくなるという不都合を回避することができ、本発明の（A）電池は比較例の（X）電池に比べてサイクル特性が向上したと考えられる。

40 【実験2】上記本発明の（A）電池と比較例の（X）電池との負荷特性を調べたので、その結果を図3に示す。尚、負荷特性の測定は、電池を満充電にした後に行った。

50 【0019】図3から明らかなように、本発明の（A）電池は比較例の（X）電池に比べて負荷特性が向上しており、特に、放電電流が高くなるにしたがって飛躍的に特性が向上することが認められる。比較例の（X）電池では、負極集電体と正極集電体とがステンレスから構成されているので、導電性が低く、この結果電極内IRド

ロップが大きくなる。これに対して、本発明の(A)電池では、正極集電体と負極集電体とに、それぞれ銅とアルミニウム(表面は、導電性の低い酸化アルミニウムにより覆われているが、酸化アルミニウム層は極めて薄いので、酸化アルミニウムによるIRドロップは無視できるほど小さい)とから構成されているので、IRドロップが極めて小さくなり、負荷特性が向上したと考えられる。

【0020】(第2実施例) 本発明の第2実施例を、図4~図6に基づいて、以下に説明する。

【実施例】 図4に示すように、正極集電体を兼用する正極外装体12と負極集電体を兼用する負極外装体11との間には棒状の絶縁パッキング13が介装されている。上記両外装体11・12間には、負極外装体11側から順に、コークスを主体とするコークス部14a及びリチウム箔から成るリチウム部14bより構成される負極14と、セパレータ15と、 $LiCoO_2$ を主体とする正極16とが配置されている。

【0021】ここで、上記負極14と正極16とは、上記第1実施例の実施例と同様にして作製した。また、電解液も上記実施例と同様のものを用いている。このようにして作製した薄型電池を、以下(B)電池と称する。

【比較例】 正極集電体と負極集電体とにステンレスを用いる他は、上記実施例と同様の構造である。

【0022】このようにして作製した薄型電池を、以下(Y)電池と称する。

【実験1】 上記本発明の(B)電池と比較例の(Y)電池とのサイクル特性を調べたので、その結果を図5に示す。尚、充放電電流は10mAとした。図5から明らかなように、本発明の(B)電池は比較例の(Y)電池に比べて、サイクル特性が飛躍的に向上していることが認められる。

【0023】これは、上記第1実施例の実験1と同様の理由によるものと考えられる。

【実験2】 上記本発明の(B)電池と比較例の(Y)電池との負荷特性を調べたので、その結果を図6に示す。尚、負荷特性の測定は、電池を満充電にした後に行った。図6から明らかなように、本発明の(B)電池は比較例の(Y)電池に比べて、放電電流が高くなるにしたがって特性が向上することが認められる。

【0024】これは、上記第1実施例の実験2と同様の理由によるものと考えられる。以上のように、正極集電体を兼用する正極外装体12と負極集電体を兼用する負極外装体11とを用いた場合にも、上記第1実施例と同様の効果がある。

【その他の事項】 ①上記実施例では、正負極と集電体との接着に、PFVを溶解したNメチルピロリドン溶液を用いているが、負極には銅系導電性接着剤、正極には炭素系導電性接着剤を用いることができる。尚、銀系接着剤等は電解液に溶解する虞れがあるので、用いない方が

好ましい。また、上記炭素系導電性接着剤は、導電性がリマから成る負極と集電体との接着にも用いることが可能である。②上記第1実施例では、正負極集電体のみを、銅及び表面に酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウムから構成しているが、外装体が溶解したり合金化するのを防止すべく、負極箔を銅、正極キャップを表面に酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウムで構成するのが好ましい。③負極集電体や負極箔は、全てが銅で形成されていることは必要ではなく、少なくともそれらの表面が銅から構成されていれば良い。④正負極材料や電解液は上記実施例に示すものに限定するものではない。

【0025】

【発明の効果】 以上説明したように本発明によれば、負極集電体の表面が銅を主体とする物質で構成されているので、負極における電極内IRドロップを低減しつつ集電体を薄く構成することが可能となる。このように集電体を薄くすれば、正負極間距離を短く構成することができるので電極間IRドロップを小さくすることが可能となると共に、電極間の対向面積を増大させることができるので、単位面積当たりの電流値が小さくなる。したがって、非水系二次電池の負荷特性を向上させることができる。また、活物質の利用率が向上するので、電池容量が大きくなる。更に、銅はリチウムと合金化しないということから、集電効果がサイクル経過後も持続され、サイクル特性が向上する。

【0026】加えて、正極集電体が、表面に酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウムから構成されていれば、アルミニウムは導電性が高いということに起因して、上記と同様に、非水系二次電池の負荷特性を向上させることができると共に、電池容量を大きく構成することができるといった効果がある。また、高電圧を印加した場合であってもアルミニウムが溶出するのを防止することができるので、集電効果がサイクル経過後も持続され、サイクル特性を向上させることができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1実施例に係る円筒型非水系二次電池の断面図である。

【図2】 本発明の(A)電池と比較例の(X)電池とのサイクル特性を示すグラフである。

【図3】 本発明の(A)電池と比較例の(X)電池との負荷特性を示すグラフである。

【図4】 本発明の第2実施例に係る薄型非水系二次電池の断面図である。

【図5】 本発明の(B)電池と比較例の(Y)電池とのサイクル特性を示すグラフである。

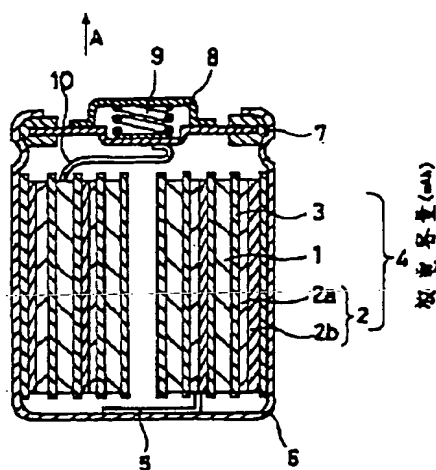
【図6】 本発明の(B)電池と比較例の(Y)電池との負荷特性を示すグラフである。

【符号の説明】

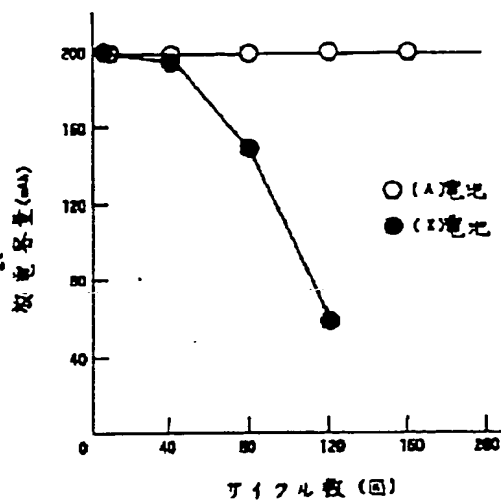
- 7
- 1 正極
2 負極
3 セパレータ
6 負極缶
8 正極キャップ

- 8
- 11 負極外装体
12 正極外装体
14 負極
16 正極

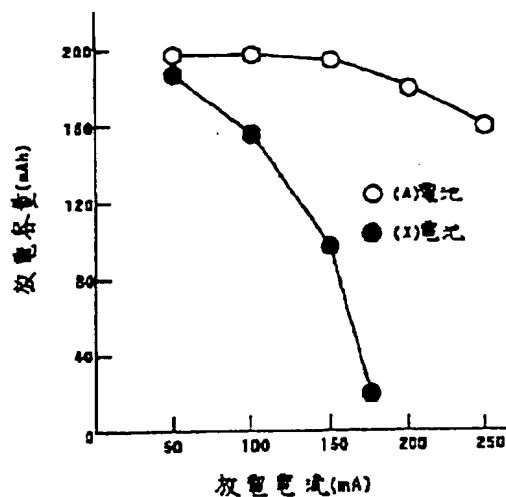
【図1】



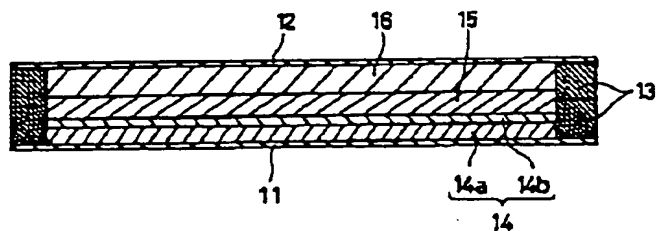
【図2】



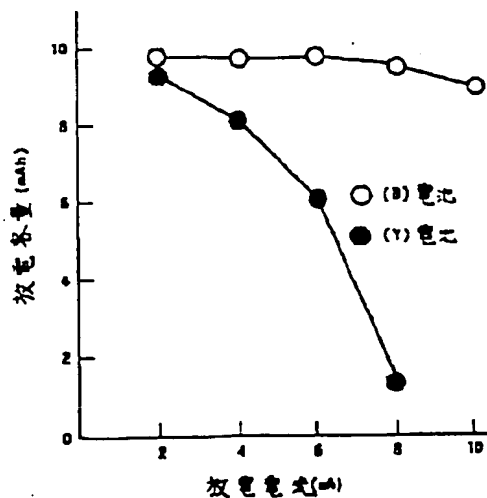
【図3】



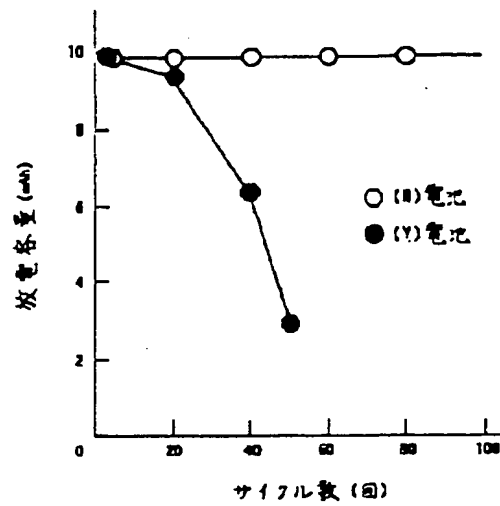
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 上 野 浩 司
 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株
 式会社内